



GP 1773

GRIMM 223

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

44

Applicant(s) : Rainer Koepller, et al.

Serial No. : 09/672,438

Filed : September 28, 2000

For : POROUS SILICA GRANULE METHOD FOR PRODUCING
THE SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SYNTHETIC
QUARTZ GLASS POWDER USING THE POROUS SILICA
GRANULE

Art Unit : 1773

December 12, 2000

Hon. Commissioner of Patents
& Trademarks
Washington, DC 20231

Sir:

TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

Transmitted herewith are certified copies of Japanese Applications #JP
11-273736, JP 11-273752 and JP 11-273753.

Respectfully submitted,

By Kenneth E. Macklin
Kenneth E. Macklin
Reg. No. 20,875

MILDE, HOFFBERG & MACKLIN, LLP
10 Bank Street - Suite 460
White Plains, NY 10606

I hereby certify that this correspondence
is being deposited with the United States
Postal Services as first class mail in an
envelope addressed to: Commissioner of
Patents and Trademarks, Washington, D.C.
20231 on 12/15/00

MILDE, HOFFBERG & MACKLIN, LLP

By Margaret Pelosi
Date 12/15/00

RECEIVED
JAN 17 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700
MAIL ROOM
RECEIVED
JAN 17 2001
TECHNOLOGY CENTER 1700



日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月28日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第273736号

出願人
Applicant(s):

信越石英株式会社

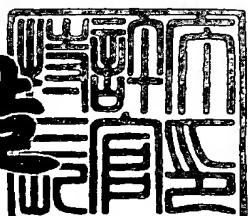
RECEIVED
JAN 17 2001
TC 1700 MAIL ROOM

RECEIVED
DEC 29 2000
TECHNOLOGY CENTER 1700

2000年12月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3097531

【書類名】 特許願

【整理番号】 PH0153

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B 33/18

C03C 3/06

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 信越石英株式会社 石英技術研究所 内

【氏名】 松井 宏

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市田村町金屋字川久保88番地 信越石英株式会社 石英技術研究所 内

【氏名】 星川 佳寿美

【特許出願人】

【識別番号】 000190138

【氏名又は名称】 信越石英 株式会社

【代表者】 松▲ざき▼ 浩

【代理人】

【識別番号】 100101960

【弁理士】

【氏名又は名称】 服部 平八

【電話番号】 03-3357-2197

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 027432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703820

特平11-273736

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高純度合成石英ガラス粉の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体工業で有用な石英ガラスの製造原料である高純度合成石英ガラス粉の製造方法において、(i) 硅素化合物を火炎加水分解して得たヒュームドシリカを純水中に固形分濃度50～80重量%の範囲となるように分散し、pH値を1～4に調整したのち、攪拌しながら加温した清浄なガスを供給し、水分含有量が20重量%以下となるまで乾燥し、分級してシリカ顆粒を生成する工程、(ii) 前記シリカ顆粒を酸素を含む雰囲気中で150～300℃に加熱する第一の熱処理、600～1100℃に加熱する第二の熱処理及び塩化水素を含む雰囲気中で1100～1300℃に加熱する第三の熱処理を施す工程及び(iii) 真空中、水素又はヘリウム雰囲気中で1500℃以下の温度で焼成し緻密化する工程、の各工程からなることを特徴とする高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項2】 ヒュームドシリカの粒径が4μm以下であることを特徴とする請求項1記載の高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項3】 (i) 工程のスラリー中の固形分濃度が60～70重量%、pH値が2～3であることを特徴とする請求項1記載の高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項4】 (i) 工程で分級したシリカ顆粒の粒径が180～500μmの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項5】 (i) 工程の水分蒸発速度が初期スラリー1kg当たり50g/時以下であることを特徴とする請求項1記載の高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項6】 (iii) 工程の焼成温度が1300～1500℃であることを特徴とする請求項1記載の高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【請求項7】 請求項1記載の高純度合成石英ガラス粉の製造方法で使用する剪断用治具及び容器の表面が石英ガラス製又はハロゲンを含まない樹脂で被覆さ

れていることを特徴とする高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、高純度合成石英ガラス粉の製造方法に関し、さらに詳しくは半導体工業分野で使用する石英ガラスの原料として有用な、高純度の合成石英ガラス粉を低成本で製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、半導体産業における熱処理用治具やシリコン単結晶引上用ルツボとして天然に産出する水晶、ケイ砂等を精製した原料粉末を加熱溶融して得た石英ガラスが専ら使用されてきた。ところが、近年、半導体の高集積化に伴いこの石英ガラスに要求される純度や品質がますます高まり、前記天然に産出する水晶やケイ砂を原料とする石英ガラスでは純度や品質の向上がほぼ限界に達している。そこで、高純度の液体原料又は気体原料を出発物質とする合成石英ガラスが注目を集め採用されつつあるが、この合成石英ガラスの製造方法としては、シリコンアルコキシド等を加水分解して得たゲル体を焼成して透明な石英ガラスを製造し、それを粉碎、精製するゾルゲル法やシラン系ガスを火炎加水分解して得たシリカ微粒子を堆積して多孔質体とし、それを焼成しガラス化し、粉碎、精製するストート法等が挙げられる。しかし、前記製造方法では、何れも一旦石英ガラス塊としたのち、以前から天然石英粉の製造に使用されていた技術により粉碎、精製するため、技術的なリスクは少ないもののある程度大量に製造しなければコスト的に見合はず、多品種少量生産が要求される今日においてコスト高となる欠点があった。その上、前記製造方法においては粉碎、精製する際に微量な不純物が混入し石英ガラスを汚染する問題もあった。前記汚染の問題を解決する方法として、ゾルゲル法において、（1）加水分解で得られたゲル体を乾燥し焼成前に粉碎して顆粒とし、それを焼成して透明な石英ガラス粉を得たのち透明ガラス化する方法、（i i）所定のゾル液を調製して加熱雰囲気中にスプレーにて噴霧して直接乾燥して顆粒を得たのち、焼成して透明な石英ガラス粉を生成し、それを透明ガラス

化する方法などが提案されている。しかし、これらの方針においては原料であるシリコンアルコキシドに由来する炭素成分の混入が避け難く、その濃度が数%にもなり、黒色異物となったり、或は気泡を発生する原因となったりし、ゲルを焼成して透明ガラス化する前にそれを除去する必要がある。しかしながら、炭素成分の除去には長時間を要し製品コストを高いものにしていた。さらに、ゾルゲル法では溶媒や水分を大量に含むため、これらを蒸発させて得たゲルは極めて多孔質となり直径0.1~20μm程度の気孔を多数有し、それらが焼成時の緻密化過程でガラス粒子内に閉じ込められ、半導体の高温減圧下での処理時に膨張し大きな気泡となるなどの欠点もあった。

【0003】

一方、ストート法にあっては、炭素フリーの原料を用いることでゾルゲル法のような炭素不純物による問題はないが、シラン系ガスを火炎加水分解して得たシリカ微粒子を大量に排気するため生産効率が低く製品のコストを高くする上に、バルク体を経由することから、粉碎、分級が必要で有り、その際の不純物の混入が避け難い欠点を有していた。前記排気シリカ微粉の利用を図るものとして特開平7-17706号公報に記載の方法があるが、この方法では一旦シリカケーキを作りそれを粉碎、分級することから粉碎時の不純物の混入が起り、未だ満足できる方法ではなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

こうした現状に鑑み、本発明者等は銳意研究を続けた結果、珪素化合物を火炎加水分解して生成したヒュームドシリカを純水に分散し、それを特定の条件で乾燥、熱処理することで、粉碎、精製工程を経ることなく半導体工業において利用できる高純度の石英ガラス粉を低成本で製造できることを見出して、本発明を完成したものである。すなわち、

【0005】

本発明は、炭素成分による汚染や、粉碎・精製に基づく汚染がない高純度の石英ガラス粉の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

また、本発明は、珪素化合物を火炎加水分解して生成したヒュームドシリカを十分に利用でき、高純度の石英ガラス粉を低成本で製造する方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明は、半導体工業で有用な石英ガラスの製造原料である高純度合成石英ガラス粉の製造方法において、(i) 硅素化合物を火炎加水分解して得たヒュームドシリカを純水中に固形分濃度50～80重量%の範囲となるように分散し、pH値を1～4に調整したのち、攪拌しながら加温した清浄なガスを供給し、水分含有量が20重量%以下となるまで乾燥し、分級してシリカ顆粒を生成する工程、(ii) 前記シリカ顆粒を酸素を含む雰囲気中で150～300℃に加熱する第一の熱処理、600～1100℃に加熱する第二の熱処理及び塩化水素を含む雰囲気中で1100～1300℃に加熱する第三の熱処理を施す工程、(iii) 真空中、水素又はヘリウム雰囲気中で1500℃以下の温度で焼成し緻密化する工程、の各工程からなることを特徴とする高純度合成石英ガラス粉の製造方法に係る。

【0008】

このように本発明の製造方法では、珪素化合物を酸水素火炎中で火炎加水分解して得たヒュームドシリカを純水中に固形分濃度50～80重量%、好ましくは60～70重量%の範囲で分散しスラリーとし、それに鉛酸を添加してpH値を1～4、好ましくは2～3に調整したのち、該スラリーを攪拌しながら80～150℃に加温された清浄なガスを供給し乾燥し、水分含有量を20重量%以下とし、粒径180～500μmの範囲のシリカ顆粒に分級する工程、酸素を含む雰囲気中で150～300℃の第一の熱処理、600～1100℃の第二の熱処理、及び塩化水素を含む雰囲気中で1100～1300℃の第三の熱処理を前記シリカ顆粒に施す工程及び真空中、水素又はヘリウム雰囲気中で1500℃以下の温度で焼成し緻密化する工程、の各工程からなる。前記珪素化合物は、分子内に炭素原子を有しない珪素化合物、例えば四塩化珪素、六塩化二珪素、四臭化珪素、ヘキサジクロロシロキサン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、トリシラ

ンなどが用いられる。この珪素化合物を火炎加水分解してヒュームドシリカを生成するが、該ヒュームドシリカの粒径はスラリーが十分な粘りができるように平均粒径が4 μm以下、好ましくは1 μm以下とするのがよい。このように粒径が小さいヒュームドシリカが利用できるところから、従来排気されていたシリカ微粉も原料として使用できる。前記スラリーに添加する鉛酸としては揮発性の酸であればよく、特に限定されないが、例えば塩酸、硝酸などが挙げられる。この鉛酸を添加してスラリーのpH値を1～4、好ましくは2～3に調整するが、特に塩化物を原料として使用する場合には、加水分解の副産物である塩化水素が若干量スラリーに溶け込むことがあるので塩酸が好ましい。

【0009】

上記スラリーの乾燥に使用する加温した清浄なガスとしては、例えばヘパフィルターで処理されたクリーンエアー等が好ましく使用でき、その加温の温度範囲は80～150℃がよい。この加温ガスを攪拌しているスラリー表面に供給し、乾燥を図ることによりスラリーは徐々に糊状になり攪拌による剪断力と回転とで球状の顆粒となる。顆粒の大きさは、攪拌速度、加熱ガスの流量、流速及び温度により変化するが、水分含有量が20重量%以下となったところで分級し、粒径180～500 μmの範囲のシリカ顆粒を得る。前記乾燥において水分の蒸発速度は初期スラリー1kg当たり50g/時以下とするのがよく、蒸発速度が前記範囲を超えると顆粒内部の水分が沸騰し顆粒が割れことがある。このようにして得られたシリカ顆粒は、生成と同時に脱水も進行するので水分が細かい状態で脱水され、ゾルゲル法のような水分凝集した状態での脱水がなく気孔径はゾルゲル法の約20分の1以下となる。

【0010】

上記シリカ顆粒は、次いで酸素を含む雰囲気中で150～300℃に加熱され、顆粒表面に水分の作用で付着する微粉を系外に排出するとともに、顆粒中に残っている水分を完全に除去する。前記温度が300℃を超えるとシリカ顆粒にひび割れが発生し好ましくない。さらに、600～1100℃の熱処理を行い、シリカ顆粒中に混入している有機物や可燃物を酸化除去する。温度が1100℃を超えると気孔の部分的な閉鎖が起こり好ましくなく、また600℃未満では有機

物や可燃物の十分な除去が困難である。そして、最後に、塩化水素を含む雰囲気中で1100～1300℃の熱処理を行い含有する微量な金属不純物を塩化物として取り除く。金属不純物除去工程では反応速度を速めるため、1200℃程度の高温とするのがよい。この温度では気孔の閉鎖が始まるが、不純物が完全に除去されているので特に問題となることがない。

【0011】

熱処理を施された多孔質シリカ顆粒は電気炉内で真空中、水素又はヘリウム雰囲気中で1300～1500℃で焼成され、緻密化され石英ガラス粉となる。使用する電気炉としては高純度の石英ガラスやセラミックスからなる炉がよく、この炉内にシリカ顆粒を入れ、均一な昇温で加熱し、所定の時間保持して熱処理、緻密化処理が行なわれる。緻密化処理において温度が1500℃を超えると、シリカ顆粒同士の焼結が起こり、粉碎をする必要が生じて好ましくない。

【0012】

上記製造方法において使用する剪断用治具や容器の内表面は石英ガラス製又はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタン樹脂等による樹脂被覆がよく、塩化ビニル樹脂やフッ素樹脂などハロゲンを含有する樹脂による被覆では焼結時に残渣が生じ、それが汚染源となり好ましくない。

【0013】

【発明の実施の形態】

次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0014】

実施例

石英ガラスで製作した反応チャンバー内で石英ガラスバーナーを用いて酸水素火炎を燃焼させ、その中に高純度の四塩化珪素を供給しヒュームドシリカを発生させた。排気口より排気されたガス中のヒュームドシリカをバグフィルターにて回収し140kgのヒュームドシリカを得た。

【0015】

内側及び攪拌羽をポリウレタン樹脂で被覆した攪拌機を用意し、純水75リッ

トルを入れ攪拌羽を回転させながらヒュームドシリカを徐々に投入して65重量%のスラリーを作成した。このスラリーに半導体グレードの塩酸200cm³を添加し約30分間攪拌を続けて安定させた。同様に内部をポリウレタンで被覆した直径約1mの容器を用意し、石英ガラス製の攪拌治具及びスクレイパーを設置して、内部にスラリーを投入して攪拌治具及び攪拌容器を回転させた。攪拌されているスラリーの表面に150℃に加温した乾燥クリーンエアーを5m³/分の流量で供給しながら、30時間攪拌乾燥を続けた。スラリーは8時間で糊状となり、16時間後には水分は18重量%となった。分級して粒径180~500μmの顆粒70kgを採取した。得られた顆粒の不純物濃度を調べたところ表1のとおりであった。なお、単位はppmである。

【0016】

【表1】

Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu	B
< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 1	< 0.05	< 0.05	0.25	< 0.05	0.01

【0017】

次に、上記シリカ顆粒をロータリーキルンに流し、200℃で酸素フロー150cm³/分の雰囲気下で酸化処理を行った。この時の処理速度は12kg/時で炉内の通過時間は約30分であった。同様な条件で温度を800℃にして第二の熱処理を実施したのち、1200℃に昇温して塩化水素フロー150cm³/分の雰囲気下で第三の熱処理を実施した。処理速度は10kg/時で炉内の通過時間は約40分であった。得られたシリカ顆粒の不純物濃度は表2のとおりであった。なお、単位はppbである。

【0018】

【表2】

Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu	B
<2	5	5	15	5	10	10	<5	10

【0019】

第三の熱処理の終了した顆粒を石英ガラス製の容器に10kg入れ、カーボン抵抗式ヒーターの真空炉に挿入し一旦真空にしたのち、ヘリウムガスを導入してヘリウム雰囲気とした。1200°Cまでは20°C/分で昇温し、その後1380°Cまで1°C/分でゆっくり加熱し、1380°Cで6時間保持したのち自然冷却した。炉から取り出された石英ガラス粉は粉同士の融着がほとんどなく、手でつぶすことで完全な粉状に戻った。この透明石英ガラス粉には気孔が検出されず真比重は2.18であった。また、不純物の濃度は表3に示すとおりであった。なお、単位はppbである。

【0020】

【表3】

Li	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe	Cu	B
<2	5	5	<5	5	5	5	<5	10

【0021】

上記合成石英ガラス粉を真空溶融して石英ガラス棒及びブロック材を製造した。得られた石英ガラス棒及びブロック材には泡、異物等が存在せず、さらに1600°Cで真空加熱しても気泡の膨張がみられなかった。

【0022】

【発明の効果】

本発明の製造方法は、炭素成分を含まない珪素化合物を加水分解して得たヒュ

ームドシリカを効率的に利用できる上に、従来のゾルゲル法やストート法のように粉碎や精製する工程がなく、該工程に基づく不純物の混入や原料中の炭素成分による汚染が起こらない高純度の合成石英ガラス粉を低成本で製造でき、工業的価値の高い製造方法である。

【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 炭素成分による汚染や、粉碎・精製に基づく汚染がなく、生成したヒュームドシリカを十分に利用でき、低コストで高純度石英ガラス粉を製造すること。

【解決手段】 半導体工業で有用な石英ガラスの製造原料である高純度合成石英ガラス粉の製造方法において、（i）珪素化合物を火炎加水分解して得たヒュームドシリカを純水中に固形分濃度50～80重量%の範囲となるように分散し、pH値を1～4に調整したのち、攪拌しながら加温した清浄なガスを供給し、水分含有量が2.0重量%以下となるまで乾燥し、分級してシリカ顆粒を生成する工程、（ii）前記シリカ顆粒を酸素を含む雰囲気中で150～300℃に加熱する第一の熱処理、600～1100℃に加熱する第二の熱処理及び塩化水素を含む雰囲気中で1100～1300℃に加熱する第三の熱処理を施す工程、（iii）真空中、水素又はヘリウム雰囲気中で1500℃以下の温度で焼成し緻密化する工程、の各工程からなることを特徴とする高純度合成石英ガラス粉の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号 平成11年 特許願 第273736号
受付番号 59900941124
書類名 特許願
担当官 第五担当上席 0094
作成日 平成11年 9月30日

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成11年 9月28日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000190138]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

氏 名 信越石英株式会社